

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)  
 (12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)  
 (11) 【公開番号】 特開平 11-214016  
 (43) 【公開日】 平成 11 年 (1999) 8 月 6 日  
 (54) 【発明の名称】 非水電解液電池  
 (51) 【国際特許分類第 6 版】  
 H01M 6/16  
 10/40  
 【FI】  
 H01M 6/16 A  
 10/40 A  
 【審査請求】 未請求  
 【請求項の数】 13  
 【出願形式】 OL  
 【図の数】 7  
 (21) 【出願番号】 特願平 10-8883  
 (22) 【出願日】 平成 10 年 (1998) 1 月 20 日  
 (71) 【出願人】  
 【出願人番号】 000001889  
 【出願人の名称】 三洋電機株式会社  
 【住所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号  
 (72) 【発明者】  
 【氏名】 杉本 昌雄  
 【住所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内  
 (72) 【発明者】  
 【氏名】 古橋 俊郎

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)  
 (12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)  
 (11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 11-214016  
 (43) [Publication Date of Unexamined Application] 1999 (1999) August 6 day  
 (54) [Title of Invention] NONAQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION BATTERY  
 (51) [International Patent Classification 6th Edition]  
 H01M 6/16  
 10/40  
 [FI]  
 H01M 6/16 A  
 10/40 A  
 [Request for Examination] Examination not requested  
 [Number of Claims] 13  
 [Form of Application] OL  
 [Number of Pages in Document] 7  
 (21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 10-8883  
 (22) [Application Date] 1998 (1998) January 20 day  
 (71) [Applicant]  
 [Applicant Code] 000001889  
 [Name] SANYO ELECTRIC CO. LTD. (DB 69-053-7303)  
 [Address] Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hondori 2-5-5  
 (72) [Inventor]  
 [Name] Suwa Hiromitsu  
 [Address] Inside of Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hondori 2-5-5 Sanyo Electric Co. Ltd. (DB 69-053-7303)  
 (72) [Inventor]  
 [Name] Furuhashi Toshiro

【住所又は居所】大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

[Address] Inside of Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hondori 2-5-5 Sanyo Electric Co. Ltd. (DB 69-053-7303)

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】福岡 悟

[Name] Fukuoka Satoru

【住所又は居所】大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

[Address] Inside of Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hondori 2-5-5 Sanyo Electric Co. Ltd. (DB 69-053-7303)

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】山野 淳

[Name] Yamano Atsushi

【住所又は居所】大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

[Address] Inside of Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hondori 2-5-5 Sanyo Electric Co. Ltd. (DB 69-053-7303)

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】西谷 隆男

[Name] Nishitani Takao

【住所又は居所】大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

[Address] Inside of Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hondori 2-5-5 Sanyo Electric Co. Ltd. (DB 69-053-7303)

(74) 【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁理士】

[Patent Attorney]

(57) 【要約】

(57) [Abstract]

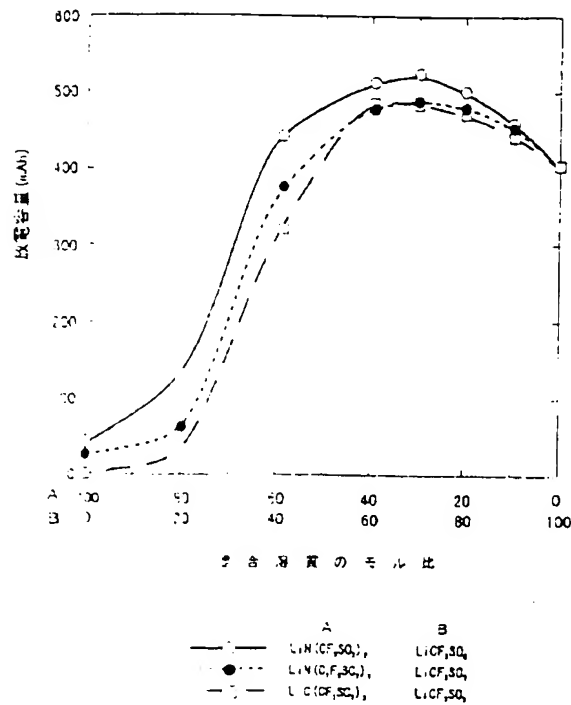
【目的】 低温でのハイレート放電特性を向上させることができる非水電解液電池の提供を目的とする。

[Objective] Rapid discharge characteristic with low temperature offer of nonaqueous electrolyte solution battery which it can improve is designated as objective.

【構成】 負極と、正極と、溶媒及び溶質からなる非水電解液を備えた非水電解液電池において、前記溶質が、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ と $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ とから選ばれた少なくとも1種と、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ との混合溶質であることを特徴とする。

[Constitution] Aforementioned solute, designates that it is a blended solute of at least 1 kind and  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  which are chosen from  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  and  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  and the  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  as feature in nonaqueous electrolyte solution battery which has nonaqueous electrolyte solution which consists of the negative electrode and positive electrode and solvent

and solute.



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極と、正極と、溶媒及び溶質からなる非水電解液を含有する非水電解液電池において、前記溶質が、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ とから選ばれた少なくとも1種と、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ との混合溶質であることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項2】 前記溶質が、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ との混合溶質であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項3】 前記混合溶質のモル比が $[\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2 / \text{LiCF}_3\text{SO}_3] = 10/90$ から $60/40$ であることを特徴とする請求項2記載の非水電解液電池。

【請求項4】 前記溶質が、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ と $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ との混合溶質であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項5】 前記混合溶質のモル比が $[\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2 / \text{LiCF}_3\text{SO}_3] = 10/90$ から $60/40$ であることを特徴とする請求項4記載の非水電解液電池。

## [Claim(s)]

[Claim 1] In nonaqueous electrolyte solution battery which has nonaqueous electrolyte solution which consists of negative electrode and the positive electrode and solvent and solute, aforementioned solute, nonaqueous electrolyte solution battery which designates that it is a blended solute of at least 1 kind and  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  which are chosen from  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  and  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  and  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  as feature.

[Claim 2] Aforementioned solute, nonaqueous electrolyte solution battery which is stated in Claim 1 which designates that it is a blended solute of  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  and  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  as feature.

[Claim 3] Nonaqueous electrolyte solution battery which is stated in Claim 2 which designates that mole ratio of aforementioned blended solute is  $[\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2 / \text{LiCF}_3\text{SO}_3] = 10/90$  to  $60/40$  as feature.

[Claim 4] Aforementioned solute, nonaqueous electrolyte solution battery which is stated in Claim 1 which designates that it is a blended solute of  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  and  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  as feature.

[Claim 5] Nonaqueous electrolyte solution battery which is stated in Claim 4 which designates that it is a blended solute of  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  and  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  as feature.

$\text{CF}_3\text{SO}_3] = 10/90 \sim 60/40$ であることを特徴とする請求項4記載の非水電解液電池。

【請求項6】 前記混合溶質のモル比が  $[\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2/\text{LiCF}_3\text{SO}_3] = 10/90 \sim 40/60$ であることを特徴とする請求項5記載の非水電解液電池。

【請求項7】 前記溶質が、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ と $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ との混合溶質であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項8】 前記混合溶質のモル比が  $[\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3/\text{LiCF}_3\text{SO}_3] = 10/90 \sim 60/40$ であることを特徴とする請求項7記載の非水電解液電池。

【請求項9】 前記混合溶質のモル比が  $[\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3/\text{LiCF}_3\text{SO}_3] = 10/90 \sim 40/60$ であることを特徴とする請求項8記載の非水電解液電池。

【請求項10】 前記溶媒が炭酸エステルと低粘度のエーテルとの混合溶媒であることを特徴とする請求項1～9いずれかに記載の非水電解液電池。

【請求項11】 前記炭酸エステルがプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項10記載の非水電解液電池。

【請求項12】 前記低粘度のエーテルが1、2-ジメトキシエタン、1、2-ジエトキシエタン、1、3-ジオキソランから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項10記載の非水電解液電池。

【請求項13】 前記溶媒がエチレンカーボネートとブチレンカーボネートと1、2-ジメトキシエタンであることを特徴とする請求項1～12いずれかに記載の非水電解液電池。

#### 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、負極と、正極と、溶媒及び溶質からなる非水電解液を備えた非水電解液電池において、特に非水電解液の改良に関する。

high is stated in Claim 4 which designates that mole ratio of aforementioned blended solute is  $[\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2/\text{LiCF}_3\text{SO}_3] = 10/90$  to  $60/40$  as feature.

[Claim 6] Nonaqueous electrolyte solution battery which is stated in Claim 5 which designates that mole ratio of aforementioned blended solute is  $[\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2/\text{LiCF}_3\text{SO}_3] = 10/90$  to  $40/60$  as feature.

[Claim 7] Aforementioned solute, nonaqueous electrolyte solution battery which is stated in Claim 1 which designates that it is a blended solute of  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  and  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  as feature.

[Claim 8] Nonaqueous electrolyte solution battery which is stated in Claim 7 which designates that mole ratio of aforementioned blended solute is  $[\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3/\text{LiCF}_3\text{SO}_3] = 10/90$  to  $60/40$  as feature.

[Claim 9] Nonaqueous electrolyte solution battery which is stated in Claim 8 which designates that mole ratio of aforementioned blended solute is  $[\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3/\text{LiCF}_3\text{SO}_3] = 10/90$  to  $40/60$  as feature.

[Claim 10] Nonaqueous electrolyte solution battery which is stated in Claim 1 to 9 any which designates that the aforementioned solvent is mixed solvent of carbonate ester and ether of the low viscosity as feature.

[Claim 11] Nonaqueous electrolyte solution battery which is stated in Claim 10 which designates that it is at least 1 kind where aforementioned carbonate ester is chosen from propylene carbonate, the ethylene carbonate, butylene carbonate, dimethyl carbonate and diethyl carbonate as feature.

[Claim 12] Nonaqueous electrolyte solution battery which is stated in Claim 10 which designates that it is at least 1 kind where ether of aforementioned low viscosity is chosen from the 1, 2-di methoxy ethane, 1, 2-di ethoxy ethane and 1,3-dioxolane as feature.

[Claim 13] Nonaqueous electrolyte solution battery which is stated in Claim 1 to 12 any which designates that the aforementioned solvent is ethylene carbonate and butylene carbonate and 1, 2-di methoxy ethane as feature.

#### [Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention regards improvement of especially nonaqueous electrolyte solution in nonaqueous electrolyte solution battery which has nonaqueous electrolyte solution which consists of negative electrode and positive

【0002】

【従来の技術】近年、非水電解液電池は、高電圧、高エネルギー密度を有することから、各種電子機器の電源として好適であった。

【0003】この種の電池の電解液として用いられる溶媒として、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (BC) 等の高誘電率溶媒、1, 2-ジメトキシエタン (DME) 等の低粘度溶媒が混合して用いられており、これらの混合溶媒により高電導度の電解液が開発されている。

【0004】また、電解液の電導度は、使用される溶質の種類によって大きく向上することが知られている。従って、電解液の電導度を向上させるために、解離度が大きく、イオン半径の小さい溶質が使用されている。

【0005】この溶質のうち、溶解度が高く、低温時の放電特性が優れているという理由で特に  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  が良く用いられている。しかしながら、溶質として  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  を使用した場合、解離度が小さく、電極反応速度が小さくなるため、室温における放電容量の低下という問題が生じる。

【0006】従って、室温における高率放電特性を向上させるために、溶質の選択が有効である。  $\text{LiPF}_6$  等の溶質は、解離度が高く、電極反応速度が大きいため、高率放電特性に優れた。しかしながら、  $\text{LiPF}_6$  等の溶質は低温時、溶媒との相互作用により、溶解度が低下することにより、溶質が析出するという問題があった。

【0007】そこで、上記問題点を解決し、高率放電特性及び低温放電特性の双方のために、特開昭59-35365号公報には、  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  と  $\text{LiBF}_4$  の混合溶質を用いることが開示されている。

【0008】しかしながら、上記混合溶質でも低温時のハイレートの放電特性は満足のものではなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するために、  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  と、  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、  $\text{Li}$

electrode and the solvent and solute.

[0002]

[Prior Art] Recently, nonaqueous electrolyte solution battery was ideal from fact that it possesses the high voltage and high energy density, as power supply of various electronic equipment.

[0003] ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), butylene carbonate (BC) or other high dielectric constant solvent and 1, 2-di methoxy ethane (DME) or other low viscosity solvent mixing as solvent which is used as electrolyte solution of battery of this kind, it is used, the electrolyte solution of high electrical conductivity is developed by these mixed solvent.

[0004] In addition, as for electrical conductivity of electrolyte solution, it is informed that it improves largely by kinds of solute which is used. Therefore, electrical conductivity of electrolyte solution in order to improve, degree of dissociation is large, solute where ionic radius is small is used.

[0005] Among this solute, solubility is high, especially  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  is well used in reason that discharge property at time of low temperature is superior. But, when  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  is used as solute, problem that occurs the degree of dissociation becomes small, because electrode reaction rate becomes small, discharge capacity in the room temperature small.

[0006] Depending, high discharge property in room temperature in order to improve,  $\text{LiPF}_6$  etc is effective. Because as for  $\text{LiPF}_6$  or other solute, degree of dissociation is high, electrode reaction rate of when discharging is large, it is superior in high discharge property. But, as for  $\text{LiPF}_6$  or other solute because solute precipitates due to fact that solubility decreases at time of low temperature, with interaction of the solvent, there was a problem that discharge property decreases.

[0007] Then, above-mentioned problem is solved, for improving high discharge property and the low temperature discharge property, using blended solute of  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  and  $\text{LiBF}_4$  is disclosed in the Japan Unexamined Patent Publication Showa 59 - 35365 disclosure.

[0008] But, discharge property of high rate at time of low temperature was not something which it is satisfied even with above-mentioned blended solute.

[0009]

[Problems to be Solved by the Invention] This invention in order to solve above-mentioned problem, is

$C(CF_3SO_2)_3$ から選ばれた1種との混合溶質を用いることによって、低温でのハイレート放電特性が優れた非水電解液電池を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、負極と、正極と、溶媒及び溶質からなる非水電解液を備えた非水電解液電池において、前記溶質が、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ と $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ と $LiC(CF_3SO_2)_3$ とから選ばれた少なくとも1種と、 $LiCF_3SO_3$ との混合溶質であることを特徴とする。

【0011】溶質として、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 単独では、溶媒と相互作用を生じ、低温において溶解度が低下するため、溶質が析出し、低温での放電特性が低下する。しかしながら、低温における溶解度の低下は $LiPF_6$ に比べると非常に小さい、即ち、 $LiPF_6$ よりも非常に良く溶解しているため、 $LiCF_3SO_3$ との混合溶質とした場合、 $LiCF_3SO_3$ 自身の解離度は低いが電解液に対する溶解度が高いので、両者の溶質が相乗効果を奏して、混合溶質の低温での析出を抑制し、低温でのハイレート放電特性を向上できると考えられる。

【0012】また、前記溶質として、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ と $LiCF_3SO_3$ との混合溶質であることを特徴とする。さらに、この混合溶質のモル比が10/90～60/40の場合に上記効果が一層発揮される。

【0013】このような範囲に規制するのは、モル比が60/40を超える場合、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ の影響を大きく受け、低温での放電容量が低下するからである。また、10/90未満であると、 $LiCF_3SO_3$ の影響を受け、室温における放電容量が低下するからである。

【0014】また、前記溶質として、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ と $LiCF_3SO_3$ との混合溶質であることを特徴とする。さらに、この混合溶質のモル比が、10/90～60/40の範囲の場合に上記効果が一層発揮される。特に10/90～40/60の範囲が好ましい。

something which offers nonaqueous electrolyte solution battery where rapid discharge characteristic in low temperature is superior by using blended solute of 1 kind which is chosen from  $LiCF_3SO_3$  and the  $LiN(CF_3SO_2)_2$ ,  $LiN(C_2F_5SO_2)_2$  and  $LiC(CF_3SO_2)_3$ .

[0010]

[Means to Solve the Problems] As for this invention, as mentioned solute, designates that it is a blended solute of at least 1 kind and  $LiCF_3SO_3$  which are chosen from  $LiN(CF_3SO_2)_2$  and the  $LiN(C_2F_5SO_2)_2$  and  $LiC(CF_3SO_2)_3$  as feature in nonaqueous electrolyte solution battery which has nonaqueous electrolyte solution which consists of negative electrode and positive electrode and solvent and solute.

[0011] As solute, with  $LiN(CF_3SO_2)_2$ ,  $LiN(C_2F_5SO_2)_2$  and  $LiC(CF_3SO_2)_3$  alone, solvent and the interaction are caused, because solubility decreases in low temperature, the solute precipitates, discharge property with low temperature decreases. But, As for decrease of solubility in low temperature when you compare to the  $LiPF_6$ , very small, namely, because it is dissolving very well in comparison with the  $LiPF_6$ , when it makes blended solute of  $LiCF_3SO_3$ , degree of dissociation of  $LiCF_3SO_3$  itself is low, but because solubility for electrolyte solution is high, solute of the both having synergistic effect, you control precipitation with low temperature of blended solute, you can think of rapid discharge characteristic with low temperature that it can improve.

[0012] In addition, it designates that it is a blended solute of  $LiN(CF_3SO_2)_2$  and the  $LiCF_3SO_3$  as aforementioned solute, as feature. Furthermore, above-mentioned effect is more shown when mole ratio of this blended solute is 10/90 to 60/40.

[0013] Regulating in this kind of range, when mole ratio exceeds 60/40, to receive influence of  $LiN(CF_3SO_2)_2$  largely, because discharge capacity with the low temperature decreases. In addition because, when it is under 10/90, to receive the influence of  $LiCF_3SO_3$ , discharge capacity in room temperature decreases.

[0014] In addition, it designates that it is a blended solute of  $LiN(C_2F_5SO_2)_2$  and the  $LiCF_3SO_3$  as aforementioned solute, as feature. Furthermore, mole ratio of this blended solute, above-mentioned effect is more shown when it is a range of 10/90 to 60/40. Range of especially 10/90 to 40/60 is desirable.

[0015] このような範囲に規制するのは、モル比が60/40を超える場合、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の影響を大きく受け、低温での放電容量が低下するからである。また、モル比が10/90未満であると、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ の影響を受け、室温における放電容量が低下するからである。

[0016] また、前記溶質として、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ と $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ との混合溶質であることを特徴とする。さらに、この混合溶質のモル比が、10/90～60/40の範囲の場合に上記効果が一層発揮される、特に10/90～40/60の範囲が好ましい。

[0017] このような範囲に規制するのは、モル比が60/40を超える場合、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ の影響を大きく受け、低温での放電容量が低下するからである。また、モル比が10/90未満であると、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ の影響を受け、室温における放電容量が低下するからである。

[0018] また、前記溶媒が炭酸エステルと低粘度のエーテルとの混合溶媒であることを特徴とする。炭酸エステルとしては、PC、EC、BC、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)から選ばれた少なくとも1種であり、低粘度のエーテルとしては、DME、1,2-ジエトキシエタン(DEE)、1,3-ジオキソラン(DOXL)から選ばれた少なくとも1種である。このように溶媒の選択により、電気伝導度の低下を抑制でき、また、粘度の増大による電池特性の低下も抑制することができる。

[0019] 上記溶媒の選択のうち、特にECとBCとDMEの三成分の溶媒により、低温においても十分な電気伝導度と粘度を確保し、電池特性の一層の向上を図ることができる。

[0020]

[発明の実施の形態] 本発明の実施の形態を、図1に基づいて、以下に説明する。

[0021] 図1は本発明の非水電解液電池の断面図である。非水電解液電池は、円筒状の電池ケース4と、この電池ケース4に挿入している渦巻電極体と、渦巻電極体の上面に配設している開口側絶縁板と、渦巻電極体の下面に配設している底側絶縁板とを備える。さらに、負極集電体6は電池ケース4の底面にスポット溶接し、正極集電体9は封口体8の底部にスポット溶接している。そして、溶媒及び溶質からなる非水電解液を電池ケース4内に注液し、電池ケース4の開口端部に熱縮パッキングを介して封口体8をカシメ固定して密閉する。

[0015] Regulating in this kind of range, when mole ratio exceeds 60/40, to receive influence of  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  largely, because discharge capacity with the low temperature decreases. In addition because, when mole ratio is under 10/90, to receive the influence of  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , discharge capacity in room temperature decreases.

[0016] In addition, it designates that it is a blended solute of  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  and the  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  as aforementioned solute, as feature. Furthermore, mole ratio of this blended solute, above-mentioned effect is more shown when it is a range of 10/90 to 60/40. Range of especially 10/90 to 40/60 is desirable.

[0017] Regulating in this kind of range, when mole ratio exceeds 60/40, to receive influence of  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  largely, because discharge capacity with the low temperature decreases. In addition because, when mole ratio is under 10/90, to receive the influence of  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , discharge capacity in room temperature decreases.

[0018] In addition, it designates that aforementioned solvent is mixed solvent of carbonate ester and ether of low viscosity as feature. As carbonate ester, it is at least 1 kind which is chosen from PC, EC, the BC, dimethyl carbonate (DMC) and diethyl carbonate (DEC), it is at least 1 kind which is chosen from the DME, 1,2-diethoxy ethane (DEE) and 1,3-dioxolane (DOXL) as ether of low viscosity. With selection of this kind of solvent, be able to control the decrease of electrical conductivity, in addition, you can control also decrease of battery property with viscosity increase at time of low temperature.

[0019] Be able to acquire sufficient electrical conductivity and viscosity among selections of the above-mentioned solvent, with solvent of three components type of especially EC and BC and DME, regarding low temperature, effect of the this invention can be shown more.

[0020]

[Embodiment of Invention] Embodiment of this invention, on basis of Figure 1, you explain below the .

[0021] Figure 1 is cross section of nonaqueous electrolyte solution battery of this invention. nonaqueous electrolyte solution battery has with coil electrode body and opening side insulating sheet 7 which has been arranged in the upper surface of coil electrode body and has been arranged in bottom surface of coil electrode body the bottom side insulating sheet 5 which have been inserted in battery case 4 and this battery case 4 of the cylinder. Furthermore, spot weld

【0022】ここで、上記渦巻電極体は、正極板1と、負極板2とを、セパレータ3を介して渦巻き状に巻回したものである。正極板1は、活物質として二酸化マンガンを、導電剤として黒鉛と、結着剤としてフッ素樹脂と、水とを所定の割合で混合しスラリー状とし、ステンレス製のエキスパントメタルにこのスラリーをコーティングし、ローラで圧延、切断、乾燥させたものである。さらに、正極の一部分を剥離しステンレス製の正極集電体8をスポット溶接している。負極板2は、リチウム金属を所定の寸法に切断したものである。さらに、負極板2にニッケル導板からなる負極集電体6を圧着している。

【0023】また、非水電解液の溶媒には、ECとBCとDMEとが体積比で10:10:80の割合で混合された混合溶媒で、溶質には、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2/\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ のモル比が30/70の混合溶質を0.65モル/リットル用いた。尚、混合溶質の量としては0.3~1.5モル/リットルの範囲が適切である。

【0024】

【実施例】〔実施例1〕実施例1としては、実施の形態に示す構造の電池を用いた。

【0025】このようにして作製した非水電解液電池を、本発明電池A1とする。

【0026】〔実施例2〕溶質として、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2/\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ のモル比が30/70とする以外は、実施例1と同様に電池を作製した。

【0027】このようにして作製した非水電解液電池を、本発明電池B1とする。

【0028】〔実施例3〕溶質として、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3/\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ のモル比が30/70とする以外は、実施例1と同様に電池を作製した。

it does negative electrode collector 6 in can bottom of battery case 4, the positive electrode collector 9 spot weld has done in bottom of sealed body 8. And, pouring liquid it does nonaqueous electrolyte solution which consists of solvent and the solute inside battery case 4, through insulating packing to open end of battery case 4, it caulks sealed body 8 and locks and closes airtight.

[0022] Here, above-mentioned coil electrode body, positive electrode plate 1 and negative electrode plate 2, through the separator 3, is something which is wound in coil. It is something where positive electrode plate 1, as active substance mixes with fluororesin and the water at predetermined ratio as graphite and adhesive as manganese dioxide and a conductor makes slurry, coating does this slurry in extract bread of stainless steel, rolling, cuts off and dries with roll. Furthermore, one part of positive electrode it peels off and spot weld does the positive electrode collector 8 of stainless steel. negative electrode plate 2 is something which cuts off lithium metal in predetermined dimension. Furthermore, negative electrode collector 6 which consists of nickel derived sheet in the negative electrode plate 2 pressure bonding is done.

[0023] In addition, with mixed solvent where EC and BC and the DME with volume ratio are mixed at ratio of 10:10:80, mole ratio of the  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2/\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  0.65 mole/liter used blended solute of 30/70 to solute, in solvent of nonaqueous electrolyte solution. Furthermore range of 0.3 to 1.5 mole/liter is appropriate as the quantity of blended solute.

[0024]

[Working Example(s)] [Working Example 1] As Working Example 1, battery of structure which is shown in embodiment was used.

[0025] Nonaqueous electrolyte solution battery which it produces in this way, is designated as this invention battery A1.

[0026] [Working Example 2] As solute, other than mole ratio of  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2/\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  makes 30/70, the battery was produced in same way as Working Example 1.

[0027] Nonaqueous electrolyte solution battery which it produces in this way, is designated as this invention battery B1.

[0028] [Working Example 3] As solute, other than mole ratio of  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3/\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  makes 30/70, the battery was produced in same way as Working Example 1.

【0029】このようにして作製した非水電解液電池を、本発明電池C1とする。

【0030】【比較例1】溶質を $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ の単独（0.65モル／リットル）とする以外は、実施例1と同様に電池を作製した。

【0031】このように作製した非水電解液電池を、比較電池X1とする。

【0032】【比較例2】溶質を $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の単独（0.65モル／リットル）とする以外は、実施例1と同様に電池を作製した。

【0033】このように作製した非水電解液電池を、比較電池X2とする。

【0034】【比較例3】溶質として、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2/\text{LiPF}_6$ のモル比が30/70の混合溶質とする以外は、実施例1と同様に電池を作製した。

【0035】このように作製した非水電解液電池を、比較電池X3とする。

【0036】【比較例4】溶質として、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2/\text{LiBF}_4$ のモル比が30/70の混合溶質とする以外は、実施例1と同様に電池を作製した。

【0037】このように作製した非水電解液電池を、比較電池X4とする。

【0038】【比較例5】溶質として、 $\text{LiPF}_6/\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ のモル比が30/70の混合溶質とする以外は、実施例1と同様に電池を作製した。

【0039】このように作製した非水電解液電池を、比較電池X5とする。

【0040】【比較例6】溶質として、 $\text{LiBF}_4/\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ のモル比が30/70の混合溶質とする以外は、実施例1と同様に電池を作製した。

【0041】このように作製した非水電解液電池を、比較電池X6とする。

[0029] Nonaqueous electrolyte solution battery which it produces in this way, is designated as this invention battery C1.

[0030] [Comparative Example 1] Other than designating solute as alone (0.65 mole/liter) of  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , battery was produced in same way as Working Example 1.

[0031] This way nonaqueous electrolyte solution battery which is produced, is designated as comparison battery X1.

[0032] [Comparative Example 2] Other than designating solute as alone (0.65 mole/liter) of  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ , battery was produced in same way as Working Example 1.

[0033] This way nonaqueous electrolyte solution battery which is produced, is designated as comparison battery X2.

[0034] [Comparative Example 3] As solute, other than mole ratio of  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2 / \text{LiPF}_6$  makes blended solute of the 30/70, battery was produced in same way as Working Example 1.

[0035] This way nonaqueous electrolyte solution battery which is produced, is designated as comparison battery X3.

[0036] [Comparative Example 4] As solute, other than mole ratio of  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2 / \text{LiBF}_4$  makes blended solute of the 30/70, battery was produced in same way as Working Example 1.

[0037] This way nonaqueous electrolyte solution battery which is produced, is designated as comparison battery X4.

[0038] [Comparative Example 5] As solute, other than mole ratio of  $\text{LiPF}_6 / \text{LiCF}_3\text{SO}_3$  makes blended solute of the 30/70, battery was produced in same way as Working Example 1.

[0039] This way nonaqueous electrolyte solution battery which is produced, is designated as comparison battery X5.

[0040] [Comparative Example 6] As solute, other than mole ratio of  $\text{LiBF}_4 / \text{LiCF}_3\text{SO}_3$  makes blended solute of the 30/70, battery was produced in same way as Working Example 1.

[0041] This way nonaqueous electrolyte solution battery which is produced, is designated as comparison battery X6.

【0042】[実験1] 上記本発明電池A1、B1、C1及び比較電池X1～X6の室温及び低温でのハイレート放電特性試験を行った。その結果を表1に示す。

【0043】尚、ハイレート放電特性の試験条件は、1.2Aの放電電流を3秒間流した後、7秒間休止するという一連の放電（パルス放電）により、電池電圧が1.3Vに達するまでの容量を放電容量とした。

【0044】

【表1】

[0042] [Experiment 1] Above-mentioned this invention battery A1, room temperature of B1, C1 and the comparison battery X1 to X6 and rapid discharge test of characteristics with low temperature were done. Result is shown in Table 1.

[0043] Furthermore test condition of rapid discharge characteristic, until battery voltage reaches to the 1.3V due to consecutive discharge (pulse discharge) that, 3 second after letting flow discharge current of 1.2A, 7 second stoppage does, designated the capacity as discharge capacity.

[0044]

[Table 1]

	溶 質		放電容量(mAh)	
	種 類	モル比(%)	室温 (23℃)	-20℃
本発明電池 A1	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	30 70	788	503
本発明電池 B1	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	30 70	780	480
本発明電池 C1	$\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	30 70	788	480
比較電池 X1	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	100	790	38
比較電池 X2	$\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	100	740	400
比較電池 X3	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ $\text{LiPF}_6$	30 70	798	0
比較電池 X4	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ $\text{LiBF}_4$	30 70	795	0
比較電池 X5	$\text{LiPF}_6$ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	30 70	793	25
比較電池 X6	$\text{LiBF}_4$ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	30 70	760	350

【0045】表1から明らかなように、本発明電池A1、B1、C1は低温（-20℃）でのハイレート放電特性が他の比較電池よりも特に優れていることが分かる。

[0045] As been clear from Table 1, as for this invention battery A1, B1 and the C1 rapid discharge characteristic with low temperature (-20 °C), it understands that especially it is superior in comparison with other comparison battery.

【0046】低温での放電容量について、本発明電池A1、B1、

[0046] With low temperature as for this invention batt

C1はそれぞれ503mAh、480mAh、480mAhという非常に高い放電容量が得られている。

【0047】これに対して、溶質として $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 単独の比較電池X2でさえ放電容量は400mAhであり、また、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ と、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ との混合溶質とした比較電池X4、X5は共に $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 単独の場合よりも低い値となり、十分な放電容量が得られていないことが分かる。さらに、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ との混合溶質とした比較電池X3、X4は共に放電することができなかった。

【0048】この理由は、本発明は、解離度が高いが低温での溶解度が小さい溶質（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ）と溶解度の高い溶質（ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ）とを混合することで、両者の相乗効果が得られ低温でのハイレート放電特性が向上すると考えられる。

【0049】〔実施例4～8〕溶質として、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2/\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ のモル比が80/20、60/40、40/60、20/80、10/90の混合溶質とする以外は、実施例1と同様にそれぞれ電池を作製した。

【0050】このようにして作製した非水電解液電池を、それぞれ本発明電池A2、A3、A4、A5、A6とする。

【0051】〔実施例9～13〕溶質として、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2/\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ のモル比が80/20、60/40、40/60、20/80、10/90の混合溶質とする以外は、実施例1と同様にそれぞれ電池を作製した。

【0052】このようにして作製した非水電解液電池を、それぞれ本発明電池B2、B3、B4、B5、B6とする。

【0053】〔実施例14～18〕溶質として、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3/\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ のモル比が80/20、60/40、40/60、20/80、10/90の混合溶質とする以外は、実施例1と同様にそれぞれ電池を作製した。

【0054】このようにして作製した非水電解液電池を、それぞれ本発明電池C2、C3、C4、C5、C6とする。

【0055】〔比較例7〕溶質を $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ の単独（0.65

ery A1, B1 and C1 the respective 503 mAh, extremely high discharge capacity, 480 mAh and 480 mAh is acquired concerning discharge capacity.

[0047] Discharge capacity is 400 mAh with even comparison battery X2 of  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  alone vis-a-vis this, as solute, in addition, comparison battery X4 and X5 which are made blended solute of  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  and  $\text{LiPF}_6$  and  $\text{LiBF}_4$  it reaches low value in comparison together with in case of  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  alone, it understands that sufficient discharge capacity is not acquired. Furthermore, as for comparison battery X3 and X4 which are made blended solute of  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  and  $\text{LiPF}_6$  and  $\text{LiBF}_4$  it was not possible to discharge together.

[0048] As for this reason, as for this invention, degree of dissociation is high, but solute where solubility with low temperature is small ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  and  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ) with synergistic effect of both is acquired by fact that it mixes with solute ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) where solubility is high, and it is thought that rapid discharge characteristic with low temperature improves.

[0049] [Working Example 4 to 8] As solute, other than mole ratio of  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2/\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  makes blended solute of the 80/20, 60/40, 40/60 and 20/80, 10/90, battery was produced in the same way as Working Example 1 respectively.

[0050] Nonaqueous electrolyte solution battery which it produces in this way, respective this invention battery A2, is designated as A3, A4, A5 and A6.

[0051] [Working Example 9 to 13] As solute, other than mole ratio of  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2/\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  makes blended solute of the 80/20, 60/40, 40/60 and 20/80, 10/90, battery was produced in the same way as Working Example 1 respectively.

[0052] Nonaqueous electrolyte solution battery which it produces in this way, respective this invention battery B2, is designated as B3, B4, B5 and B6.

[0053] [Working Example 14 to 18] As solute, other than mole ratio of  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3/\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  makes blended solute of the 80/20, 60/40, 40/60 and 20/80, 10/90, battery was produced in the same way as Working Example 1 respectively.

[0054] Nonaqueous electrolyte solution battery which it produces in this way, respective this invention battery C2, is designated as C3, C4, C5 and C6.

[0055] [Comparative Example 7] Other than designation

モル／リットル)とする以外は、実施例1と同様に電池を作製した。

【0056】このように作製した非水電解液電池を、比較電池X7とする。

【0057】〔比較例8〕溶質を $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ の単独(0.65モル／リットル)とする以外は、実施例1と同様に電池を作製した。

【0058】このように作製した非水電解液電池を、比較電池X8とする。

【0059】〔実験2〕上記本発明電池A1～A6、B1～B6、C1～C6及び比較電池X1、X2、X7、X8の室温及び低温でのパルス放電特性を行った。この結果を図2及び図3に示す。尚、測定条件等は実験1と同様である。

【0060】図2から明らかなように、混合溶質( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ／ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )のモル比が10／90未満の場合は、室温での放電容量が低下していることが分かる。

【0061】また、図3から明らかなように、各混合溶質のモル比が40／60を越えると、低温でのハイレート放電容量が低下していることが分かる。

【0062】特に、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ と $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ の混合溶質の場合と、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ と $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ の混合溶質の場合は、そのモル比が40／60までの範囲において、低温でのハイレート放電容量の低下を抑制することができ好ましい。

【0063】以上のことから本発明電池の溶質の混合比率は、モル比で10／90～60／40の範囲において、一層の効果が生じることが分かる。さらに、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ の場合に関しては、モル比が10／90～40／60の範囲がより好ましい。

【0064】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、室温での放電特性を低下させることなく、低温でのハイレート放電特性を向上させることができるという優れた効果を奏する。

g solute as alone (0.65 mole/liter) of  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ , battery was produced in same way as Working Example 1.

[0056] This way nonaqueous electrolyte solution battery which is produced, is designated as comparison battery X7.

[0057] [Comparative Example 8] Other than designating solute as alone (0.65 mole/liter) of  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ , battery was produced in same way as Working Example 1.

[0058] This way nonaqueous electrolyte solution battery which is produced, is designated as comparison battery X8.

[0059] [Experiment 2] Above-mentioned this invention battery A1 to A6, room temperature of B1 to B6, C1 to C6 and the comparison battery X1, X2, X7 and X8 and pulse discharge characteristic with low temperature were done. Result is shown in Figure 2 and Figure 3. Furthermore measurement condition etc is similar to Experiment 1.

[0060] As been clear from Figure 2, when mole ratio of blended solute ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  and  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  /  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) is under the 10/90, it understands that discharge capacity with room temperature has decreased.

[0061] In addition, as been clear from Figure 3, when mole ratio of each blended solute exceeds 40/60, it understands that rapid discharge capacity with low temperature has decreased.

[0062] Especially, in case of blended solute of  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  and  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  and, in case of blended solute of  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  and  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , mole ratio it can control the decrease of rapid discharge capacity with low temperature in range to 40/60, is desirable.

[0063] From thing above as for mixing ratio of solute of this invention battery, it understands with mole ratio that more effect occurs in range of 10/90 to 60/40. Furthermore, mole ratio range of 10/90 to 40/60 is more desirable in regard to in case of  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  and  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ .

[0064]

[Effects of the Invention] As above explained, according to this invention, it possesses effect which discharge property with room temperature that can improve, is rapid discharge characteristic with the low temperature without decreasing, is superior.

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明電池の断面図である。

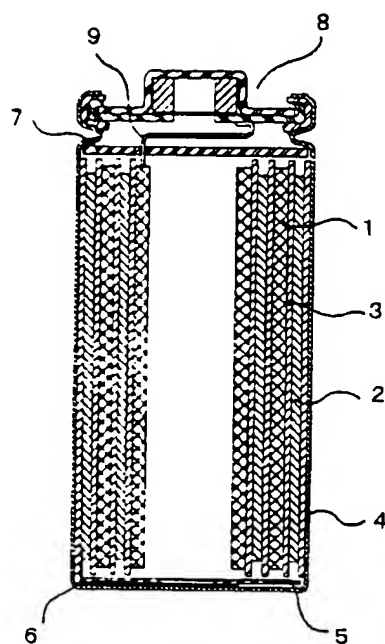
【図 2】 室温での放電特性を示す図である。

【図 3】 低温でのハイレート放電特性を示す図である。

【符号の説明】

- 1 正極板
- 2 負極板
- 3 セパレータ
- 4 電池ケース
- 8 封口体

【図 1】



[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] It is a cross section of this invention battery.

[Figure 2] It is a figure which shows discharge property with room temperature.

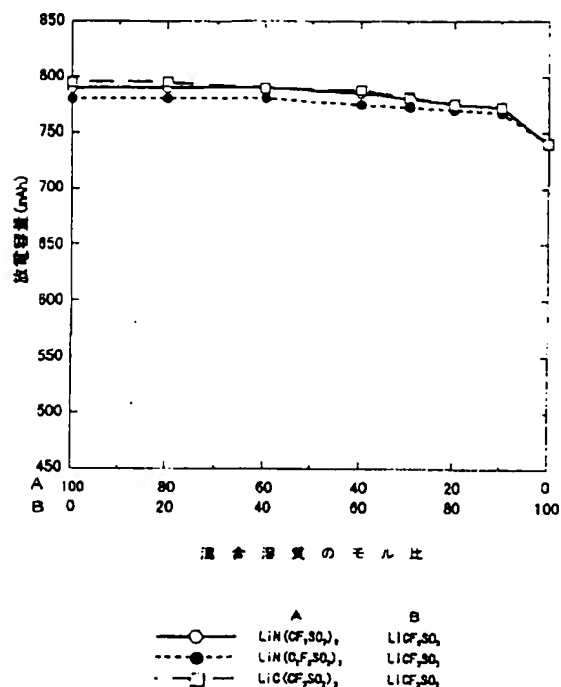
[Figure 3] It is a figure which shows rapid discharge characteristic with low temperature.

[Explanation of Reference Signs in Drawings]

- 1 positive electrode plate
- 2 negative electrode plate
- 3 separator
- 4 battery case
- 8 sealed body

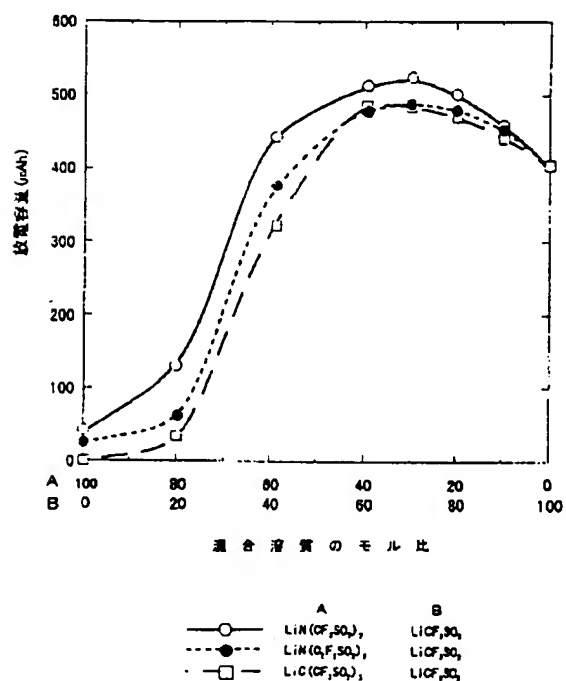
[Figure 1]

〔図 2〕



[Figure 2]

〔図 3〕



[Figure 3]